

高发射率红外涂层的研究

孙汉东 常大定 樊 震

(华中理工大学光学系, 湖北, 武汉, 430074)

摘要——在以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主要成分的原料中掺过渡金属氧化物, 通过高温热处理制备成全发射率达 0.93 的红外辐射涂料。用 X 射线衍射及扫描电子显微镜研究了涂层的辐射机理。

关键词——红外辐射涂料, 发射率。

1. 实 验

我们用扫描电镜及 X 射线衍射仪研究了高温高辐射涂层, 对其微观结构与辐射性能之间的关系进行了探讨。

选择以 B(主要成份为 SiO_2 、 Al_2O_3 , 其分子数比为 4:1, 另含少量 LiO_2) 为主体材料, 以 A(含 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 CuO 、 CoO , 其中 Mn、Fe、Cu、Co 原子个数比为 4:2:1:1) 为添加剂, 将两种成份称取后, 各自球磨、过筛, 然后混磨。称混料 ~30 g 装入高铝瓷坩埚中, 在空气中以大约 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 1300°C 后保温 2h, 再自然冷却即得到烧结试样, 将烧结试样研磨后过 100 目筛, 用水玻璃作粘接剂, 均匀涂刷在测试用的光洁钢质圆盘上, 厚度约 0.2~

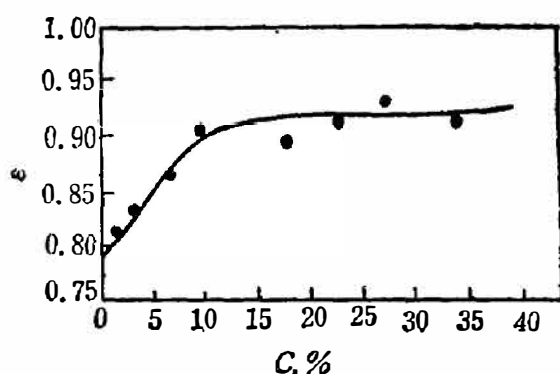


图 1 全发射率与掺杂浓度的关系

Fig. 1 The relation between total emissivity and impurity concentration.

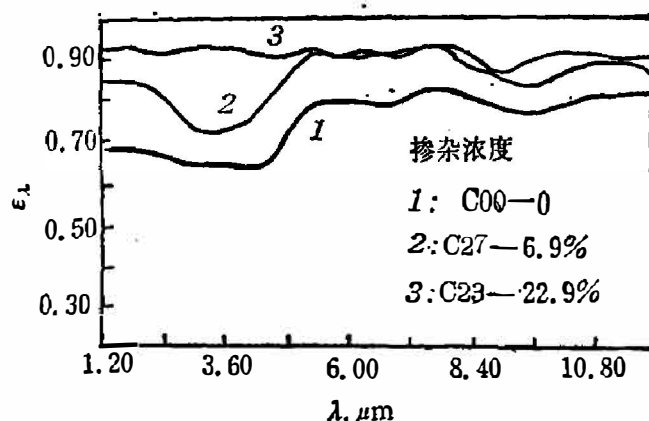


图 2 几种样品的法向光谱发射率

Fig. 2 Normal spectral emissivities of some samples.

0.4 mm. 用发射率测试装置测量其法向全发射率以及法向光谱发射率, 测试温度为 700 K. 我们对不同掺杂浓度的样品进行了试验, 烧结时将不同的样品盛装在坩埚中放入同一炉中, 以保证材料具有相同的热处理工艺.

图 1 为材料的全发射率与掺杂浓度的关系. 可以看出, 当 A 所占比例较少时, 发射率随掺杂浓度增加很快, 当掺杂浓度达到 10% 时趋于缓和. 全发射率最高可达 0.93.

图 2 为样品 C00、C27、C23 的法向光谱发射率曲线. 由图 2 可见, 未掺杂样品 C00 在 $5\mu\text{m}$ 以下的发射率较低, 这是大部分红外辐射材料的共同特征; 而掺杂浓度较高的样品 C23 则在整个红外波段具有较高的发射率, 这正是高温辐射材料所要求的.

2. 分析与讨论

红外涂层的光谱发射率可表示为^[1]

$$\varepsilon_\lambda = (1 - R_e) - \frac{(1 - R_e)^2(1 - F)}{(1 - F)(1 - R_e) + 2n^2F}, \quad (1)$$

其中 R_e 为涂层表面反射率, n 为涂层的折射率, 并有 $F = \sqrt{\frac{A}{A + 2S}}$, 这里 A 为吸收系数, S 为散射系数. ε_λ 的大小主要取决于 F 值, 对式 (1) 求偏导可得

$$\frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial F} = \frac{4n^2(1 - R_e)^2}{(1 - F)(1 - R_e) + 2n^2F} > 0, \quad (2)$$

这说明 ε_λ 随 F 值增大而增大. 图 1、2 中发射率随掺杂浓度 O 增加而增大, 说明 F 值随 O 增加而增大. $\frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial F}$ 随 F 值增大而减小, 说明发射率随 F 值的增加越来越慢. 因此, 发射率随 O 增加的幅度越来越小, 最后趋于平衡, 这也是对图 1 的很好的说明.

对 C00、C27、C23 样品的 X 射线分析表明, 未掺 A 的 C00 的主晶相为 $\alpha\text{-SiO}_2$, 另外还有 $\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及少量 $\alpha\text{-LiAlO}_2$. 掺杂浓度分别为 6.9% 和 22.9% 的 C27 和 C23 的 X 射线衍射谱中没有出现 Mn、Cu、Fe、Co 的氧化物晶相, 除 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 相变为 $\beta\text{-LiAlO}_2$ 之外没有出现其它新相, 主晶相还是 $\alpha\text{-SiO}_2$, 但晶格常数发生了变化. C27 中 $\alpha\text{-SiO}_2$ 的晶格常数比 C00 大, 而 C23 又比 C27 的大. 这说明样品中过渡金属氧化物未以本身的结晶态出现, 而是作为杂质进入主晶相, 使主晶相的晶格常数增大.

由此可见, 杂质破坏了晶格周期性, 形成了杂质能级, 改变了 $1\sim 5\mu\text{m}$ 波段的发射率. 从图 2 可看出, 波长在 $5\mu\text{m}$ 以上时, C00 的光谱发射率为 0.8 左右, 这对应于晶格振动强辐射带; 而当波长小于 $5\mu\text{m}$ 时, 其法向光谱发射率只有 0.7 以下. 对掺 A 的 C27 和 C23, $5\mu\text{m}$ 以下的光谱发射率明显增大. 值得注意的是, C27 在 $3\mu\text{m}$ 以下的光谱发射率增大尤其迅速.

Violina 等人^[2] 和 Ellis 等人^[3] 测量了许多样品在 $1\sim 5\mu\text{m}$ 波段的吸收系数, 认为该波段的吸收是自由载流子的吸收, 并在自由载流子模型的基础上解释了法拉弟效应及二向色性吸收. Imai^[4] 以及 Haga 等^[5,6] 分别测量了 $\alpha\text{-SiC}$ 在 $1\sim 5\mu\text{m}$ 波段不同温度下的吸收系数, 发现吸收系数随温度上升而下降, 与自由载流子效应相矛盾. 他们认为这一波段的吸收主要归因于施主到导带的直接跃迁.

按我们的实验结果, 样品在 $1\sim 5\mu\text{m}$ 波段的行为可分为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 和 $3\sim 5\mu\text{m}$ 两部分. 在前一部分, 样品的发射率随波长增大而减小, 因而吸收系数也随波长增大而减小; 在第二部分, 发射率随波长增大而增大, 因而吸收系数也随波长增大. 根据自由载流子吸收以及杂质能级与导带跃迁规律的不同, 我们认为前一部分主要是由杂质能级与导带的直接跃迁引起的, 第二部分主要由自由载流子的带内跃迁引起. 随着杂质浓度的增加, 杂质吸收与自由载流子吸收进一步增大, 从而使发射率也进一步提高. 同时, 杂质浓度的增加导致杂质能级及杂质吸收波段的加宽, 从而在整个 $1\sim 5\mu\text{m}$ 波段具有较高的发射率, 如图 2 中样品 C23.

图 3、4、5 分别是样品 C00、C27、C23 中颗粒细小结构的电子显微放大照片, 微小晶粒清晰可见. 样品 C00 的晶粒大小很不均匀(最大 $\sim 1\mu\text{m}$), 分布也较稀疏, 而 C27 和 C23 的晶粒较小(最大 $\sim 0.2\mu\text{m}$), 大小较均匀, 且排列紧密, 这说明杂质还起到了阻止晶粒长大的作用. 晶粒的减小使散射系数降低, 从而使 F 值增大, 发射率增大.

R. Kálin 等^[7]研究了微晶粒的形状及晶体密度与发射率的关系. 他们观察了 KCl 晶体的三种晶粒, 即不规则形状、立方体和八面体, 发现不规则形状样品的发射率最高, 这是因为不规则形状晶体具有较小的散射系数. 另外, 他们还发现发射率随样品中晶粒体积占有比增加而增大.

我们的实验结果与此相似, 由图 3、4、5 可清晰地看到未掺杂样品 C00 晶粒的某些晶棱, 而掺杂样品 C27 和 C23 的晶粒则呈现完全不规则的形. 状另外, C23 和 C27 中晶粒的体积占有比也比 C00 有明显增加, 这也是掺杂使材料发射率增加的原因之一.

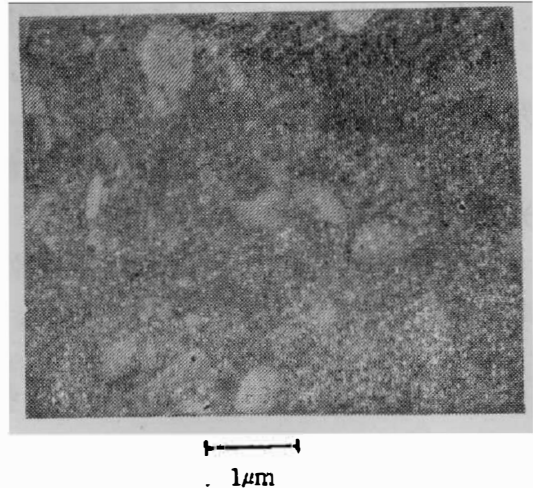


图 3 样品 C00 的晶粒电子显微照片
Fig. 3 A grain photo of sample C00 by SEM.

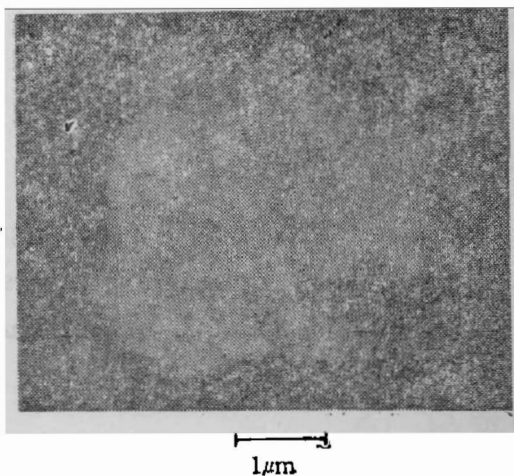


图 4 样品 C27 中晶粒电子显微照片
Fig. 4 A grain photo of sample C27 by SEM.

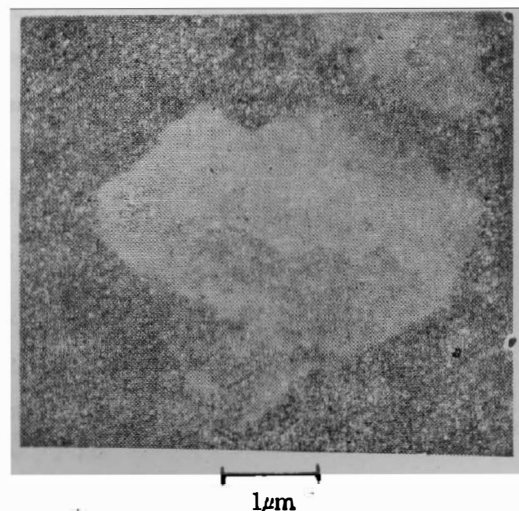


图 5 样品 C23 的晶粒电子显微照片
Fig. 5 A grain photo of sample C23 by SEM.

3. 结 论

利用掺杂陶瓷工艺制备出法向全发射率高达 0.93 的红外辐射涂层。涂层在 $1\sim 5\mu\text{m}$ 波段具有较高的发射率。通过对几种不同掺杂浓度的样品进行光谱发射率测量及 X 射线衍射分析和扫描电镜形貌观察,对其辐射机理进行了分析,结论如下:

(1) 杂质能级和本征能级的直接跃迁使材料在 $1\sim 3\mu\text{m}$ 波段的光谱发射率提高。

(2) 杂质使自由载流子浓度增加,从而增强了自由载流子吸收,材料在 $3\sim 5\mu\text{m}$ 波段发射率提高主要归因于此。

(3) 杂质的存在改变了晶格振动活性,使晶格振动辐射加强,进一步提高 $5\mu\text{m}$ 以上的光谱发射率。

(4) 杂质能阻止晶粒长大,使晶粒分布细小而致密,从而使散射系数减小,有利于发射率的提高。

参 考 文 献

- [1] 孙汉东等,红外技术, **12** (1990), 3: 31.
- [2] Violina G. N., Liang-Lsiu Yeh and Kholyanof G. F., *Soviet Physics-Solid state*, **5**(1964), 2500.
- [3] Ellis B. and Moss T. S., *Solid State Commun.*, **3**(1965), 143.
- [4] Imai A., *J. Physics Soc. Jap.*, **21**(1966), 12: 2610.
- [5] Haga E., *J. Physics Soc. Jap.*, **19**(1964), 2030.
- [6] Haga E., *J. Phys. Soc. Jap.*, **20**(1965), 735.
- [7] Kälin R. and Neubühl F., *Infrared physics*, **16**(1976), 491.

STUDY ON HIGH EMISSIVITY INFRARED COATINGS

SUN HANDONG, CHANG DADING, FAN ZHEN

(Department of Optical Engineering, Huazhong University of Science and
Technology, Wuhan, Hubei, 430074, China)

ABSTRACT

The infrared radiative coatings with normal total emissivity of 0.93 are prepared from raw materials mainly consisting of SiO_2 and Al_2O_3 by high temperature annealing. The radiative mechanism is investigated by means of X-ray diffraction analysis and scanning electron microscope.